



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05295164 A**(43) Date of publication of application: **09.11.93**

(51) Int. Cl. **C08K 5/49**
C08K 3/02
C08L101/00

(21) Application number: **04101208**(22) Date of filing: **21.04.92**(71) Applicant: **ASAHI CHEM IND CO LTD**(72) Inventor: **NISHIHARA HAJIME**
MAEDA KATSUAKI

(54) **RED-PHOSPHORUS-CONTAINING
FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION
EXCELLENT IN APPEARANCE**

(57) Abstract

PURPOSE: To obtain the objective composition by adding red phosphorus of a specified particle diameter to a thermoplastic resin.

CONSTITUTION: The composition is one comprising a thermoplastic resin and red phosphorus alone or together with an organophosphorus compound. The phosphorus is one having a content of red phosphorus particles of a particle diameter of 25 μ m or above by at most 10wt.%

based on all the red phosphorus particles. When this diameter is above 25 μ m, the appearance is poor and especially when the composition is colored light with a light coloring material, it is markedly poor. As the thermoplastic resin, a polystyrene thermoplastic resin, especially a polymer blend of a rubber-modified styrene resin with polyphenylene ether is desirable. When the content of the above red phosphorus is above 10wt.%, the appearance is poor, and especially when the composition is colored light, it is stained with conspicuous spots of red phosphorus and therefore has a low commercial value.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

特開平5-295164

(43)公開日 平成5年(1993)11月9日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 5/49	K B Y	7242-4 J		
3/02	K A B	7242-4 J		
C 0 8 L 101/00				

審査請求 未請求 請求項の数1(全 9 頁)

(21)出願番号	特願平4-101208	(71)出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22)出願日	平成4年(1992)4月21日	(72)発明者	西原 一 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
		(72)発明者	前田 勝昭 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 外観に優れた赤リン系難燃性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 外観の優れた赤リン系難燃性樹脂組成物を提供する。

【構成】 (A)熱可塑性樹脂、(B)特定の粒子直径の赤リン及び／または有機リン化合物である含リン難燃剤を含有する樹脂組成物。

【効果】 難燃性を保持しつつ、外観を飛躍的に向上させることが可能であり、特に淡色系成形体において外観の向上効果は著しい。この組成物は、高度な難燃性の要求される、家電部品、OA機器部品等を始めとする広い用途分野に好適である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)熱可塑性樹脂及び(B)①赤リン単独または②赤リンと有機リン化合物を含有する樹脂組成物であって、しかも粒子直径 $25\mu\text{m}$ 以上の赤リン粒子が赤リン粒子全体に対し10重量%以下であることを特徴とする外観に優れた赤リン系難燃性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は難燃性と外観に優れた樹脂組成物に関する。更に詳しくは、特に淡色系成形体用の外観の優れた赤リン系難燃性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性樹脂は、ガラス等の無機物に比較して成形性に優れることに加え、耐衝撃性に優れていることから、自動車部品、家電部品、OA機器部品を始めとする多岐の分野で使用されているが、熱可塑性樹脂の易燃性のためにその用途が制限されている。

【0003】近年、かかる分野で使用されるプラスチック材料に対し、安全上の問題から、難燃性の要求が高まってきており、種々の難燃性規格が定められている。易燃性のかかる樹脂に難燃性を付与する方法として、種々の方法が考案されているが、ごく一般的には、難燃効果の高い臭素化合物などのハロゲン化合物、及び必要に応じ酸化アンチモンを樹脂に添加する方法が採用されている。臭素化合物としては、テカブロモジフェニルエーテル、テトラブロモビスフェノールA、ブrom化フタルイミドなどの核臭素置換芳香族化合物が知られているが、これらの難燃剤の添加による方法は優れた難燃性が得られるものの、衝撃強度や熱変形温度が低下し、場合によっては難燃剤が樹脂の成形品表面にブリード・アウトし成形品の外観を悪化させたりするなどの問題を有していた。更にまた樹脂の成形時に、ハロゲン化合物の熱分解により、人体に有害なガスを発生したり、金型及びスクリーを腐蝕するなどの問題を有していた。

【0004】このためハロゲン化合物を用いずに難燃化する方法が検討されている。かかる方法として、樹脂に水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどの水和金属化合物を添加する方法が知られているが、充分な難燃性を得るためには、上記水和金属化合物を多量に添加する必要があり、樹脂本来の特性が失われるという欠点を有していた。

【0005】一方、このような水和金属化合物を用いない方法として、ビニル芳香族樹脂、ポリフェニレンエーテル、有機リン化合物、トリアジン及び/又はその誘導体より選ばれる含窒素化合物よりなる難燃性樹脂組成物(特開昭54-38348号公報、特開昭54-38349号公報、欧州特許第311,909号明細書)、ポリフェニレンエーテル、スチレン系樹脂及び赤リンよりなる難燃性樹脂組成物(米国特許第4,461,874号明細書)、ABS樹脂に赤リン、メラミン、熱架橋硬

化性樹脂を配合してなる難燃性樹脂組成(特開昭61-291643号公報)が提案されている。しかしながら、上記特開昭54-38348号公報、特開昭54-38349号公報、欧州特許第311,909号明細書、米国特許第3,663,654号明細書及び特開昭61-291643号公報に記載の樹脂組成物は、いずれもハロゲン化合物を用いない有用な難燃性樹脂材料ではあるが、流動性の低いポリフェニレンエーテルを主体としているため、樹脂組成物の成形性が劣るという問題があった。加えて上記米国特許第3,663,654号明細書及び特開昭61-291643号公報の樹脂組成物にあっては、赤リンを多量必要とするため、樹脂組成物が赤く着色してしまうという問題があった。そこで、淡色系成形体を得るために白色顔料で淡色系の色に調色すると赤リンが斑点状に浮かび上がり外観を著しく損うという問題が発生した。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような現状に鑑み、上記のような問題点のない、即ち、淡色系成形体用の、優れた外観と難燃性を兼備した熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、赤リン系難燃樹脂組成物の外観の改良を鋭意検討した結果、従来の(A)熱可塑性樹脂に対して、(B)特定の粒子直径の赤リンを含有する含リン難燃剤を組み合わせることにより、驚くべきことに難燃性を保持しつつ、外観の飛躍的に向上した成形体が見出され、本発明に到達した。

【0008】即ち、本発明は、(A)熱可塑性樹脂及び(B)①赤リン単独または②赤リンと有機リン化合物を含有する樹脂組成物であって、しかも粒子直径 $25\mu\text{m}$ 以上の赤リン粒子が赤リン粒子全体に対し10重量%以下であることを特徴とする外観に優れた赤リン系難燃性樹脂組成物である。以下、本発明を詳しく説明する。

【0009】本発明の樹脂組成物は、(A)熱可塑性樹脂、(B)特定の粒子直径の赤リンを含有する含リン難燃剤を含有する樹脂組成物からなり(A)、(B)のいずれを欠いても発明の目的を達成することができない。上記(A)成分は成形用樹脂組成物の主成分をなし、成形品の強度保持の役割を担い、(B)成分は(A)成分に対して難燃性を付与するための成分である。

【0010】ここで(B)成分中の赤リンの粒子直径が $25\mu\text{m}$ を越えると外観が低下し、特に淡色系着色剤で淡色系の色に調色すると赤リン斑点が浮かび上がり外観の低下が著しい。本発明の上記(A)成分の熱可塑性樹脂とは、ポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリフェニレンエーテル系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリフェニレンスルフィド系、ポリカーボネート系、ポリメタクリレート系等の熱可塑性樹脂

である。ここで、特に熱可塑性樹脂としてポリスチレン系熱可塑性樹脂が好ましく、更にはゴム変性スチレン系樹脂とポリフェニレンエーテルとのポリマーブレンド体がより好ましい。

【0011】本発明の上記(A)成分のゴム変性スチレン系樹脂とは、ビニル芳香族系重合体よりなるマトリックス中にゴム状重合体が粒子状に分散してなるグラフト重合体をいい、ゴム状重合体の存在下に芳香族ビニル単量体及び必要に応じ、これと共重合可能なビニル単量体を加えて単量体混合物を公知の塊状重合、塊状懸濁重合、溶液重合、または乳化重合することにより得られる。

【0012】このような樹脂の例としては、耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂樹脂(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体)、AAS樹脂(アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体)、AES樹脂(アクリロニトリル-エチレンプロピレンゴム-スチレン共重合体)等が挙げられる。ここで、前記ゴム状重合体は、ガラス転移温度(T_g)が -30°C 以下であることが好ましく、 -30°C を越えると耐衝撃性が低下する。

【0013】このようなゴム状重合体の例としては、ポリブタジエン、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(アクリロニトリル-ブタジエン)等のジエン系ゴム及び上記ジエンゴムを水素添加した飽和ゴム、イソプレンゴム、クロロプレンゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム及びエチレン-プロピレン-ジエンモノマー三元共重合体(EPM)等を挙げることができ、特にジエン系ゴムが好ましい。

【0014】上記のゴム状重合体の存在下に重合させるグラフト重合可能な単量体混合物中の必須成分の芳香族ビニル単量体とは、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレン、p-クロロスチレン、p-*

*プロモスチレン、2,4,5-トリプロモスチレン等であり、スチレンが最も好ましいが、スチレンを主体に上記他の芳香族ビニル単量体を共重合してもよい。

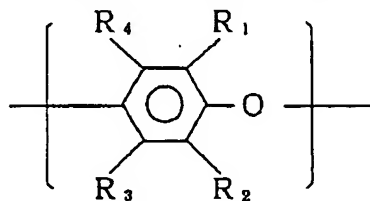
【0015】また、ゴム変性スチレン系樹脂の成分として必要に応じ、芳香族ビニル単量体に共重合可能な単量体成分を一種以上導入することができる。耐油性を高める必要がある場合は、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル単量体を用いることができる。そして、ブレンド時の熔融粘度を低下させる必要がある場合は、炭素数が1~8のアルキル基からなるアクリル酸エステルを用いることができる。また更に、重合体組成物の耐熱性を更に高める必要がある場合は、 α -メチルスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、N-置換マレイミド等の単量体を共重合してもよい。単量体混合物中に占める上記ビニル芳香族単量体と共重合可能なビニル単量体の含量は0~40重量%である。

【0016】本発明のゴム変性スチレン系樹脂におけるゴム状重合体は、好ましくは5~80重量%、特に好ましくは10~50重量%、グラフト重合可能な単量体混合物は、好ましくは95~20重量%、更に好ましくは90~50重量%の範囲にある。この範囲外では、目的とする重合体組成物の耐衝撃性と剛性のバランスが取れなくなる。更には、スチレン系重合体のゴム粒子径は、0.1~5.0 μm が好ましく、特に0.2~3.0 μm が好適である。上記範囲外では、耐衝撃性が低下する傾向を生ずる。

【0017】本発明の(A)成分のポリフェニレンエーテル(以下PPEと略称する。)とは、下記式で示される結合単位からなるホモ重合体及び/又は共重合体である。

【0018】

【化1】



(但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、それぞれ水素、炭化水素、または置換炭化水素基からなる群から選択されるものであり、互いに同一でも異なってもよい。)

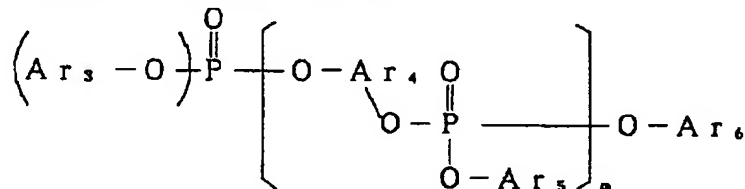
【0019】このPPEの具体的な例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体等が好ましく、中でも、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)が

好ましい。かかるPPEの製造方法は特に限定されるものではなく、例えば、米国特許第3,306,874号明細書記載の方法による第一銅塩とアミンのコンプレックスを触媒として用い、例えば、2,6キシレノールを酸化重合することにより容易に製造でき、そのほかにも

米国特許第3,306,875号明細書、米国特許第3,257,357号明細書、米国特許第3,257,358号明細書及び特公昭52-17880号公報、特開昭50-51197号公報に記載された方法で容易に製造できる。本発明にて用いる上記PPEの還元粘度(0.5g/デシリットル、クロロフォルム溶液、30℃測定)は、0.20~0.7デシリットル/gの範囲にあることが好ましく、0.30~0.60デシリットル/gの範囲にあることがより好ましい。PPEの還元粘度に関する上記要件を満たすための手段としては、前記PPEの製造の際の触媒量の調整などを挙げることができる。

【0020】また、本発明の(B)成分の含リン難燃剤とは、①赤リン単独、または②赤リンと有機リン化合物からなる。本発明の(B)成分の赤リンとは、一般の赤リンの他に、その表面をあらかじめ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物の皮膜で被覆処理されたもの、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物及び熱硬化性樹脂よりなる皮膜で被覆処理されたもの、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物の皮膜の上に熱硬化性樹脂の皮膜で二重に被覆処理されたものなども好適に用いることができる。ここで、25μm以上の粒子直径の赤リン粒子が、赤リン粒子全体に対して10重量%以下であることが必要であり、より好ましくは25μm以上の赤リン粒子が0重量%である。前記赤リンが10重量%を越えると外観が低下し、特に淡色系に調色した時に赤リン斑点が著しく強調され商品価値が低下する。

【0021】次いで、本発明の(B)成分の有機リン化*



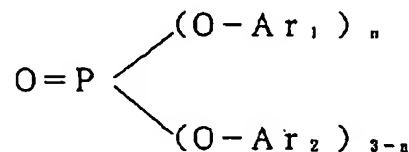
(但し、Ar₁、Ar₂、Ar₃、Ar₄、Ar₅、Ar₆は、フェニル基、キシレニル基、エチルフェニル基、イソプロピルフェニル基、ブチルフェニル基から選ばれる芳香族基であり、(B)リン酸エステル中に少なくとも1個のヒドロキシル基が上記芳香族基に置換されている。また、nは0~3の整数を表わし、mは1以上の整数を表わす。)

* 化合物とは、ホスフィン、ホスフィンオキシド、ビホスフィン、ホスホニウム塩、ホスフィン酸塩、リン酸エステル、亜リン酸エステル等を挙げることができる。より具体的には、メチルネオペンチルフォスファイト、ペンタエリスリトールジエチルジフォスファイト、メチルネオペンチルフォスフォネート、フェニルネオペンチルフォスフェート、ペンタエリスリトールジフェニルジフォスフェート、ジシクロペンチルハイポジフォスフェート、ジネオペンチルハイポフォスファイト、フェニルピロカテコールフォスファイト、エチルピロカテコールフォスフェート、ジピロカテコールハイポジフォスフェートなどを挙げることができる。

【0022】ここで特にヒドロキシル基含有芳香族リン酸エステルが好ましく、上記ヒドロキシル基を含有していない有機リン化合物と併用してもよい。上記、ヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステルとは、トリクレジルホスフェートやトリフェニルホスフェートやそれらの縮合リン酸エステル等に1個または2個以上のフェノール性水酸基を含有したリン酸エステルであり、例えば下記の化合物である。

【0023】

【化2】



【0024】

【化3】

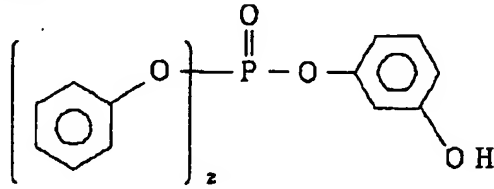
【0025】本発明の(B)ヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステルの中でも特に、下記式のジフェニルレ

ゾルシニルフォスフェートが好ましく、その製造方法は、例えば特開平1-223158号公報に開示されて

おり、フェノール、ヒドロキシフェノール、塩化アルミニウム及びオキシ塩化リンの反応により得られる。

【0026】

【化4】



【0027】そして、本発明の樹脂組成物は、無着色においても優れた外観を有しているが、特に(C)淡色系着色剤を併用した時に従来の赤リン系樹脂組成物に比較して卓越した外観の向上が見られる。上記(C)成分の淡色系着色剤とは、淡色系顔料または淡色系染料である。上記淡色系顔料の例としては、赤色顔料と黒色顔料を除く白色顔料、黄色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料等から選ばれる顔料であり、それらを複数個併用してもよい。

【0028】上記、白色顔料は、無機顔料、有機顔料から選ばれ、例えば、亜鉛華(亜鉛白)(ZnO)、リトボン、酸化チタン(TiO₂)、鉛白2PbCO₃・Pb(OH)₂、バライト(硫酸バリウム)(BaSO₄)、白亜(チョーク)(CaCO₃)、胡粉(CaCO₃)、クレー(カオリン、白土)(Al₂O₃・2SiO₂・2H₂O)等が挙げられる。

【0029】上記黄色顔料は、黄鉛(クロム黄)PbCrO₄、亜鉛黄ZnCrO₄、カドミウム黄CdS、アンチモン黄(ネーブルス黄)Pb(SbO₃)₂、黄土Fe₂O₃・xAl₂O₃・ySiO₂、黄色酸化鉄Fe₂O₃・nH₂O等が挙げられる。上記紫色顔料は、マーズ紫Fe₂O₃、マンガン紫(NH₄)Mn(P₂O₇)、コバルト紫Co₃(PO₄)₂・Co₃(AsO₄)₂等が挙げられる。

【0030】上記青色顔料は、群青、紺青(Fe(NH₄)[Fe(CN)₆])、FeK[Fe(CN)₆]、コバルト青Co₃O₄・xAl₂O₃等が挙げられる。上記緑色顔料は、クロム緑、酸化クロムCr₂O₃、エメラルド緑Cu(CH₃COO)₂・3Cu(AsO₃)₂、コバルト緑CoO・10ZnO、天然緑青CuCO₃・Cu(OH)₂等が挙げられる。

【0031】また、上記淡色系染料の例としては、赤色染料、黒色染料を除く、白色染料、黄色染料、オレンジ染料、青色染料等から選ばれる染料であり、それらを複数個併用してもよい。上記黄色染料は、ナフトール・エローS、オーラミン、クリソフェニンG、オイル・エローAB等が挙げられる。

【0032】上記オレンジ染料は、オレンジII、アリザリン・エローR、セリトンファスト・オレンジGR等が挙げられる。上記青色染料は、メチレン・ブルー、セリ

トンファスト・ブルーTR、サルファ・ブルー、インジゴ、インダンスレン・ブルーRS等が挙げられる。そして、これらの淡色系着色剤は、樹脂成分との分散性を向上させるために高級脂肪酸アミド等で被覆してもよい。

【0033】更には、本発明の組成物の難燃性を一層向上させるために必要に応じて(D)成分のトリアジン骨格含有化合物を添加することができる。ここで、(D)成分のトリアジン骨格含有化合物は、含リン化合物の難燃助剤として作用し、その具体例としては、メラミン、サクシノグアナミン、アジボグアナミン、メチルグルタログアナミン等を挙げることができるが、メラミンが最も好ましい。

【0034】本発明の樹脂組成物は、(A)熱可塑性樹脂が100重量部に対して、(B)含リン難燃剤が1~30重量部、(C)淡色系着色剤が0~20重量部、及び(D)トリアジン骨格含有化合物が0~30重量部の範囲にあることが好ましい。ここで上記範囲を逸脱すると、難燃性、耐熱性、耐衝撃性及び外観が低下し好ましくない。

【0035】本発明の樹脂組成物は、上記各重合体を市販の単軸押出機あるいは、二軸押出機などで例えば熔融混練することなどにより得られるが、その際に酸化防止剤、紫外線吸収剤、錫系熱安定剤、ステアリン酸、ステアリン酸亜鉛等の滑剤、充填剤、補強材、及びその他の染料、顔料等を必要に応じて添加することができる。このようにして得られた本発明の組成物を例えば、射出成形または押出成形することにより、難燃性、耐熱性、耐衝撃性、淡色系の外観の優れた成形品が得られる。

【0036】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれにより何ら制限を受けるものではない。なお、実施例、比較例における測定は、以下の方法もしくは測定機器を用いて行った。

(1) ゴム重量平均粒子径

ゴム変性スチレン系樹脂の重量平均粒子径は、樹脂組成物の超薄切片法により撮影した透過型電子顕微鏡写真中のブタジエン系重合体粒子径を求め、次式により算出する。

【0037】

$$\text{重量平均粒子径} = \sum N_i \cdot D_i^4 / \sum N_i \cdot D_i^3$$

(ここにN_iは、粒子径がD_iであるブタジエン系重合体粒子の個数である。)

(2) 還元粘度η_{sp}/c

ゴム変性スチレン系樹脂1gにメチルエチルケトン18ミリリットルとメタノール2ミリリットルの混合溶媒を加え、25℃で2時間振盪し、5℃、18000rpmで30分間遠心分離する。上澄み液を取り出しメタノールで樹脂分を析出させた後、乾燥した。

【0038】このようにして得られた樹脂0.1gをト

ルエンに溶解し、濃度0.5g/デシリットルの溶液とし、この溶液10ミリリットルをキャノンフェンスケ型粘度計に入れ、30℃でこの溶液流下秒数 t_1 を測定した。一方、別に同じ粘度計で純トルエンの流下秒数 t_0 を測定し、以下の数式により算出した。

$\eta_{sp}/c = (t_1/t_0 - 1)/c$ (c : ポリマー濃度g/デシリットル)

(3) アイゾット衝撃強度

ASTM-D256に準拠した方法で23℃で測定した。(Vノッチ、1/8インチ試験片)

(4) ピカット軟化温度

ASTM-D1525に準拠した方法で測定し、耐熱性の尺度とした。

(5) 難燃性

UL-94に準拠したVB (Vertical Burning) 法により燃焼テストを行い、消炎時間(秒)、火種の滴下及び判定で評価した(1/8インチ試験片)。

(6) 外観

組成物を加熱プレスにより1mmシートを作製し、目視により赤リンの有無を観察した。また一方では、上記シートを、Fuji Xerox社製5370-IIを用いて電子写真方式で複写し、赤リンの斑点を記録した。

(7) 赤リンの数平均粒子直径

組成物の成形シートの光学顕微鏡写真から無作為に選んだ100個の粒子の直径を測定し、それを下記に定義した式により算出した。

【0039】数平均粒子直径 $D = \sum d_i / \sum N_i$

(ここに、 N_i は粒子直径 d_i の赤リン粒子の個数である。)

【0040】

【実施例1】

(イ) 熱可塑性樹脂

熱可塑性樹脂として、市販のポリアミド-6〔(旭化成工業(株)製 商品名レオナ2300)(PA6と称する)〕を用いた。

(ロ) 含リン難燃剤

市販の赤リン粉末〔(燐化学工業(株)製、商品名ノーバエクセル150、平均粒子直径38 μ m)(RP-0と称する)〕に、純水を加えて10重量%のスラリー状態にし、ナイロン製の25 μ mの篩(シーブ)を通して分級した。次いで、エタノールで水を置換し60℃で乾燥した。このようにして得られた25 μ m以下の赤リン粉末をRP-1、25 μ m以上の赤リン粉末をRP-2と称する。RP-0は、RP-1とRP-2からなり、その重量比はそれぞれ25 μ m以下/25 μ m以上=15/85であった。

【0041】また、有機リン化合物として、市販のトリフェニルフォスフェート〔(大八化学工業(株)製)(TPPと称する)〕を用いた。

(ハ) 白色顔料(淡色系着色剤)

白色顔料として市販の酸化チタン粉末〔(石原産業(株)製0.2 μ)(TiO₂と称する)〕を用いた。

(ニ) トリアジン骨格含有化合物

トリアジン骨格含有化合物として、市販のメラミン(三井東圧化学(株)製)を用いた(MLと称する)。

(ホ) 組成物の調製及び評価

上記PA6/RP-1/TPP/TiO₂/MLを重量比で100/1/20/2.5/10の比率で機械的に混合し、東洋精機製作所製ラボプラストミルを用いて、熔融温度250℃回転数50rpmで5分間熔融した。このようにして得られた重合体組成物から加熱プレスにより1/8インチ厚の試験片を作製し、難燃性、耐熱性及びアイゾット衝撃強さの評価を行った。表1、図1にその結果を示す。

【0042】また、本発明の組成物の加熱プレスにより作製したシートには、赤リン斑点はほとんど見られなかった。そして、図1には、このシートの電子写真方式による複写図を示した。一方、このシートを光学顕微鏡写真により観察したところ、25 μ m以上の数平均粒子直径の赤リン粒子は検出されなかった。

【0043】

【比較例1】実施例1において、赤リン粉末としてRP-0を用いること以外、実施例1と同一の実験を繰り返した。表1、図2にその結果を示す。図2によると、赤リン斑点が多数見られる。

【0044】

【比較例2】実施例1において、赤リン粉末としてRP-2を用いること以外、実施例1と同一の実験を繰り返した。表1、図3にその結果を示す。図3によると、赤リン斑点が多数見られる。

【0045】

【実施例2】

(イ) 黄色顔料(淡色系着色剤)

黄色顔料として、縮合アゾ系カラーインデックスNo.「Pigment yellow 128」〔チバガイギー社製 商品名Cromophthal イエロー8GN)(YPと称する)〕を用いた。

(ロ) 組成物の調整及び評価

実施例1において、TiO₂の代わりにYPに変更すること以外、実施例1と同一の実験を行なった。表1にその結果を示す。

【0046】

【実施例3】

(イ) ゴム変性スチレン系樹脂(HIPS)の製造(熱可塑性樹脂)

ポリブタジエン〔(シス1,4結合/トランス1,4結合/ビニル1,2結合重量比=95/2/3)(日本ゼオン(株)製、商品名Nipol 1220SL)〕

を、以下の混合液に溶解し、均一な溶液とした。

【0047】

ポリブタジエン	10.5重量%
スチレン	74.2重量%
エチルベンゼン	15.0重量%
α -メチルスチレン2量体	0.03重量%
1,1-ビス(4-ブチルパーオキシ)	
-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン	0.03重量%

(ロ) ポリフェニレンエーテル(PPE)の製造(熱可塑性樹脂)

酸素吹き込み口を反応機底部に有し、内部に冷却用コイル、攪拌羽根を有するステンレス製反応機の内部を窒素で充分置換したのち、臭化第2銅54.8g、ジ-n-ブチルアミン1110g、及びトルエン20リットル、n-ブタノール16リットル、メタノール4リットルの混合溶媒に2,6-キシレノール8.75kgを溶解して反応機に仕込んだ、攪拌しながら反応機内部に酸素を吹き込み続け、内温を30℃に制御しながら180分間重合を行った。重合終了後、析出したポリマーを濾別しメタノール/塩酸混合液を炭化し、ポリマー中の残存触媒を分解し、さらにメタノールを用いて充分洗浄した後乾燥し、粉末状のPPEを分解し、さらにメタノールを用いて充分洗浄した後乾燥し、粉末状のPPEを得た。還元粘度は0.55デシリットル/gであった。

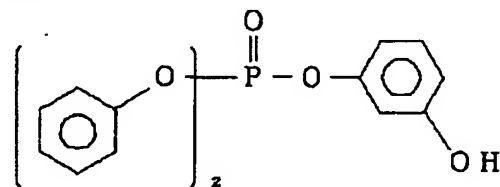
(ハ) 含リン難燃剤

ヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステルを含有した有機リン化合物の製造フェノール122.7重量部(モル比2.0)、塩化アルミニウム0.87重量部(モル比0.01)をフラスコに取り、90℃でオキシ塩化リン100重量部(モル比1.0)を1時間かけて滴下した。生成した中間体にレゾルシン71.7重量部(モル*30

*比1.0)を加え更に反応させた。反応を完結させるために、徐々に昇温し最終的には180℃まで温度を上げてエステル化を完了させた。次いで反応生成物を冷却し、水洗して触媒及び塩素分を除去してリン酸エステル混合物(以下FRと称する)を得た。この混合物をGPC(ゲルパミエーションクロマトグラフィー)により分析したところ、ジフェニルレゾルシニルホスフェート(以下TPP-OHと称する;下記(1)式参照)とトリフェニルホスフェート(以下TPPと称する;下記(2)式参照)と、芳香族縮合リン酸エステル(以下TPPダイマーと称する)からなり、重量比がそれぞれ54.2/18.3/27.5であった。

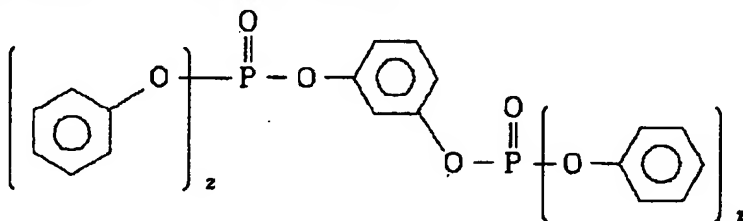
【0048】

【化5】



【0049】

【化6】



【0050】(ニ) 組成物の調整及び評価

実施例1において、樹脂組成物をHIPS/PPE/RP-1/FR/YP/=80/20/0.8/20/2.5(重量比)に変更すること以外、実施例1と同一の実験を繰り返した。表1にその結果を示す。また、本発明の組成物の加熱プレスにより作製したシートには、赤リン斑点はほとんど見られなかった。

【0051】

【比較例3】実施例3において、赤リン粉末としたRP-0を用いること以外、実施例3と同一の実験を繰り返した、表1にその結果を示す。また、組成物の加熱プレ

スにより作製したシートには、赤リン斑点が多数見られる。

【0052】

【比較例4】実施例3において、赤リン粉末としてRP-2を用いること以外、実施例3と同一の実験を繰り返した。表1にその結果を示す。また、組成物の加熱プレスにより作製したシートには、赤リン斑点が多数見られる。

【0053】

【表1】

例	樹脂組成物 (重量比)										アイゾット衝撃強さ (kg. cm/cm)	ビコ ット 軟化 温度 (℃)	UL-94-VB法による 燃焼テスト			成形品 外 観
	熱可塑性樹脂			含 リ ン 難 燃 剤					淡色系 着色剤	トリ アジ ン骨 格含 有化 合物 (ML)			火種 の滴 下	判定		
															ポリ アミ ド (PA6)	
25 μ m 以下	25 μ m 以上															

実施例 1	100	0	0	RP-1	1	100	0	20 (TPP)	2.5 (TiO₂)	10	2.7	180 以上	有	V-2	良 好 (図1)
比較例 1	100	0	0	RP-0	1	15	85	20 (TPP)	2.5 (TiO₂)	10	2.5	180 以上	有	V-2	赤い斑点有 り (図2)
比較例 2	100	0	0	RP-2	1	0	100	20 (TPP)	2.5 (TiO₂)	10	3.0	180 以上	有	V-2	赤い斑点有 り (図3)
実施例 2	100	0	0	RP-1	1	100	0	20 (TPP)	2.5 (YP)	10	2.8	180 以上	有	V-2	良 好
実施例 3	0	80	20	RP-1	0.8	100	0	20 (FR)	2.5 (YP)	0	21.6	99.2	無	V-0	良 好
比較例 3	0	80	20	RP-0	0.8	15	85	20 (FR)	2.5 (YP)	0	21.3	99.1	無	V-0	赤リン斑点 有り
比較例 4	0	80	20	RP-2	0.8	0	100	20 (FR)	2.5 (YP)	0	21.8	99.3	無	V-0	赤リン斑点 有り

【0054】

【発明の効果】本発明の組成物は、淡色系成形体用の優れた外観と難燃性を兼備した熱可塑性樹脂組成物である。この組成物は、家電部品、OA機器部品等に好適であり、産業界に果たす役割は大きい。

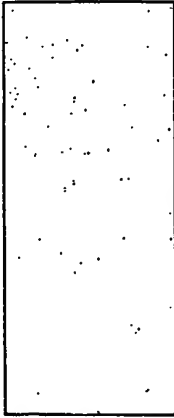
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の組成物のシートの赤リンの粒子状態を示した模写図である。使用した赤リンの粒子直径は25 μ m以下である。

【図2】比較例1の組成物のシートの赤リンの粒子状態を示した模写図である。使用した赤リンの平均粒子直径は38 μ mである。

【図3】比較例2の組成物のシートの赤リンの粒子状態 * $5\mu\text{m}$ 以上である。
を示した模写図である。使用した赤リンの粒子直径は2 *

【図1】



【図2】



【図3】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.